# DELPHION





No active trail

INSIDE DELPHION



RESEARCH My Account

PRODUCTS

Search: Quick/Number Boolean Advanced Derwent

# Derwent Record

☑ Email th

View: Expand Details Go to: Delphion Integrated View

Tools: Add to Work File: Create new Work File

PDerwent Title:

Process for purifying candle filters and membrane devices used for purifying water in power stations, comprises adding hydrogen peroxide to the water stream and positioning a fixed catalyst directly before the filter or membrane element

**POriginal Title:** 

EP1172335A1: Process for cleaning candle filters and membrane systems

**P**Assignee:

E. ON KRAFTWERKE GMBH Non-standard company

E.ON ENG GMBH Non-standard company

**PInventor:** 

**GEISSLER K; NEBAUER G; SCHALLERT B;** 

ዌAccession/

2002-091864 / 200213

Update: PIPC Code:

C02F 1/44; B01D 61/00; C02F 1/72;

P Derwent Classes:

D15;

**8** Manual Codes:

D04-A01(Purification of water [general])

**₽** Derwent Abstract:

(EP1172335A) Novelty - Process for purifying candle filters and membrane devices

comprises:

(1) arranging a fixed catalyst directly before the filter or membrane element; and (2) adding hydrogen peroxide to the water stream to be purified at a point before the catalyst or membrane element.

Use - Used for purifying candle filters and membranes used in water purification in

power stations.

Advantage - Organic, macromolecular compounds and/or biomass can be removed.

Dwg.0/0

PDF Patent

& Family:

Pub. Date **Derwent Update Pages Language** IPC Code

图 EP1172335A1 \* 2002-01-16

200213

C02F 1/44 German

Des. States: (R) AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE Local appls.: EP2001000116516 Filed:2001-07-07 (2001EP-0116516)

**PINPADOC** 

Show legal status actions

Legal Status:

ହ First Claim: Show all claims

 Verfahren zur Reinigung von Kerzenfiltern und Membrananlagen bei der industriellen Wasseraufbereitung unter Verwendung von Wasserstoffperoxid, dadurch gekennzeichnet, dass man einen festen Katalysator unmittelbar vor einem Filter oder einem Membranelement anordnet und Wasserstoffperoxid dem aufzubereitenden Wasserstrom vor dem Katalysator und/oder dem Membranelement zusetzt.

**Priority Number:** 

Application Number **Filed Original Title** DE2000001033686 2000-07-11

PTitle Terms:

PROCESS PURIFICATION CANDLE FILTER MEMBRANE DEVICE PURIFICATION WATER POWER STATION COMPRISE ADD HYDROGEN PEROXIDE WATER

STREAM POSITION FIX CATALYST FILTER MEMBRANE ELEMENT

Pricing Current charges

**Derwent Searches:** Boolean | Accession/Number | Advanced



(11) EP 1 172 335 A1

(12)

# **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag: 16.01.2002 Patentblatt 2002/03

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: **C02F 1/44**, C02F 1/72, B01D 61/00

(21) Anmeldenummer: 01116516.4

(22) Anmeldetag: 07.07.2001

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE TR
Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 11.07.2000 DE 10033686

(71) Anmelder:

- E.On Engineering GmbH 45896 Gelsenkirchen (DE)
- E.ON Kraftwerke GmbH 30457 Hannover (DE)

(72) Erfinder:

- Geissler, Klaus-Peter
   06246 Bad Lauchstädt (DE)
- Nebauer, Günter 45768 Marl (DE)
- Schallert, Bernd Dr. 46348 Raesfeld (DE)
- (74) Vertreter: Cohausz & Florack Patentanwälte Kanzlerstrasse 8a 40472 Düsseldorf (DE)

## (54) Verfahren zur Reinigung von Kerzenfiltern und Membrananlagen

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung von Kerzenfiltern und Membrananlagen bei der industriellen Wasseraufbereitung unter Verwendung von Wasserstoffperoxid, wobei man einen festen Katalysa-

tor unmittelbar vor einem Filter oder einem Membranelement anordnet und Wasserstoffperoxid dem aufzubereitenden Wasserstrom vor dem Katalysator und/ oder dem Membranelement zusetzt.

EP 1 172 335 A1

## Beschreibung

15

30

40

50

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung von Kerzenfiltern und Membrananlagen bei der industriellen Aufbereitung von Wasser unter Verwendung von Wasserstoffperoxid.

[0002] Bei der Aufbereitung von Oberflächenwasser zu voll entsalztem Wasser, beispielsweise in Kraftwerken, werden immer häufiger Umkehrosmoseanlagen zur Teilentsalzung eingesetzt. Dabei führen im Rohwasser enthaltene Mikroorganismen und makromolekulare Zusatzstoffe, wie sie als Flockungshilfsmittel für die Rohwasserreinigung eingesetzt werden, zur Verblockung der Trennmembranen und der üblicherweise vorgeschalteten Schutzfilter. Makromolekulare Flockungsmittel sind beispielsweise Polyelektrolyte auf der Basis von Polyacrylamid, Polyacrylat, Polyethylenamin und Polyethylenoxid. Durch die Verblockung der Trennmembranen und Schutzfilter sinkt die Durchsatzleistung und die Trennwirkung verschlechtert sich. Diese Problematik ist beschrieben in VGB KraftwerksTechnik 8/99, 77-80. [0003] Es ist bekannt, zur Entkeimung des Rohwassers Oxydationsmittel wie Natriumhypochlorit oder Chlordioxid anzuwenden. Diese Mittel dürfen jedoch nicht auf die Oberflächen von Membranelementen gelangen, da die oxidierende Wirkung zu einer Zerstörung der meist aus Polymerwerkstoffen bestehenden Membranen führt. Eine vorherige Entkeimung mit anschließender Reduzierung des Oxidationsmittels hat daher nur eine beschränkte Wirkung, da ein einmal begonnenes biologisches Wachstum auf und zwischen den Membranen nicht mehr beeinflußt wird.

[0004] Außerdem stellen diese Oxidationsmittel und deren Reaktionsprodukte wie adsorbierbare organische Halogene (AOX) Wasserschadstoffe dar.

[0005] Es ist ferner bekannt, Wasserstoffperoxid in Kombination mit Silbersalzen dem Rohwasser in Umkehrosmoseanlagen zuzusetzen. Dabei treten jedoch bereits nach kurzer Behandlungsdauer Teilschädigungen der Umkehrosmosemembranen auf, so daß deren Trennwirkung verschlechtert und die Lebensdauer verringert wird.

[0006] Es ist auch versucht worden, zur Beseitigung der organischen Verschmutzungen saure, neutrale und alkalische, gegebenenfalls Tenside und Enzyme enthaltende Reinigungsmittel dem Rohwasserstrom zuzusetzen. Dies führt jedoch nur zu einer vorübergehenden Verbesserung der Durchsatzleistung. Fest haftende Ablagerungen, wie sie vor allem durch Flockungshilfsmittel hervorgerufen werden, können auf diese Weise nicht beseitigt werden.

[0007] Die DE 198 07 155 A1 betrifft ein Verfahren zur Reinigung von Abwasser durch Kombination einer homogenen katalytischen Oxidation mittels Wasserstoffperoxid mit einem Membrantrennverfahren. Die Membran dient einer sogenannten Nanofiltration, bei der als Permeat ein sogenanntes behandeltes Abwasser anfällt. Die DE 196 10 345 C1 betrifft einen Katalysator zur Oxidation von Abwasserverunreinigungen in Gegenwart von Wasserstoffperoxid. Der Katalysator wird erhalten durch thermische Behandlung einer aus Kobalt, Nickel, Wolfram und Chrom bestehenden Masse, die gegebenenfalls weitere Metalle enthalten kann. Dieser Katalysator kann in Form von Draht, Blech, Spänen oder Pulver vorliegen.

[0008] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Behandlung von Rohwasser bereitzustellen, mit dem Beläge aus organischen, makromolekularen im Rohwasser enthaltenen Verbindungen und/oder Biomasse auf Filtern und Trennmembranen von Filtern oder Membranelementen in einfacher Weise entfernt werden können. Ferner soll die Neubildung solcher Beläge verzögert oder ganz vermieden werden.

[0009] Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Verfahren zur Reinigung von Kerzenfiltern und Membrananlagen bei der industriellen Wasseraufbereitung unter Verwendung von Wasserstoffperoxid, wobei man einen festen Katalysator unmittelbar vor einem Filterelement oder einem Membranelement anordnet und Wasserstoffperoxid dem aufzubereitenden Wasserstrom vor dem Katalysator zusetzt.

[0010] Wesentliches Merkmal des erfindungsgemäßen Verfahrens ist, daß der Katalysator in unmittelbarer Nähe zu den ansonsten bekannten Filtern und/oder Membranelementen angeordnet ist. Der Katalysator kann beispielsweise in Form eines Netzes oder eines Gitters um das Filterelement herum angeordnet sein. Im Falle einer Membrananlage sollte der Katalysator unmittelbar vor derselben angeordnet sein. In jedem Fall muß die Anordnung des Katalysators so erfolgen, daß am Ort der möglichen Verschmutzung ausreichend Hydroxylradikale bereitgestellt werden, um die erfindungsgemäß gewünschte Entfernung von Ablagerungen oder Vorbeugewirkung zu bewirken. Andererseits darf der Katalysator nicht direkt an der Membran anliegen, da sonst die freigesetzten Hydroxylradikale die Membran angreifen würden. Zur Definition der Entfernung des Katalysators von der Umkehrosmosemembran soll beispielhaft eine Zeit von etwa 15 Sekunden herangezogen werden, die das zu behandelnde Material benötigt, um vom Katalysator bis zur Membran zu gelangen.

[0011] Die erfindungsgemäß geeigneten Katalysatoren sind solche, die aus Wasserstoffperoxid Hydroxylradikale freisetzen können wie Metallkatalysatoren. Erfindungsgemäß geeignete Metallkatalysatoren können Schwermetallkatalysatoren sein oder Katalysatoren aus Metallegierungen. Ein geeigneter Katalysator besteht beispielsweise ein aus einer Co-W-Cr-Legierung, insbesondere 10 bis 60 Masse% Cobalt, 5 bis 50 Masse% Nickel, 5 bis 20 Masse% Wolfram und 5 bis 25 Masse% Chrom. Der Katalysator kann in Form eines Geflechts einer Maschenweite von etwa 5 mm vorliegen. Zur Erzielung der erfindungsgemäß gewünschten Wirkung wird dieses Geflecht über einen Filter in Form einer Kerze gezogen.

[0012] Wasserstoffperoxid wird dem Rohwasser vorzugsweise im Überschuß zugesetzt. Die Dosierung von Was-

#### EP 1 172 335 A1

serstoffperoxid kann kontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen. Die Dosierung kann derart erfolgen, dass die Konzentration von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> im Rohwasser 2 bis 10 g/m<sup>3</sup> beträgt.

[0013] Das erfindungsgemäße Verfahren kann in einer Wasseraufbereitungsanlage durchgeführt werden und wird nachfolgend beispielhaft erläutert.

[0014] Mechanisch geklärtes Rohwasser wird darin der Entkarbonisierungsanlage zugeführt. In getrennten Behandlungsstufen werden FeCISO<sub>4</sub>, Calciumhydroxid und Flockungshilfsmittel zugesetzt. Der pH-Wert in der Entkarbonisierungseinheit beträgt etwa 10. Anschließend werden Wasser und Schlamm getrennt und der Schlamm in die Kalkmilcheinspeisung rückgeführt. Das aus der Entkarbonisierungsstufe kommende Rohwasser wird zur Verbesserung der Flockung erwärmt und der sauren Flockung zugeführt. Die Erwärmung kann beispielsweise auf eine Temperatur von etwa 20 bis 25 °C vorgenommen werden. Hier erfolgt in unterschiedlichen Stufen die Zugabe von FeCISO<sub>4</sub> und NaOH und Flockungshilfsmitteln. Der pH-Wert in dieser Einheit beträgt etwa 4. Hier erfolgt eine weitere Verringerung der Trübstoffe durch Einbindung organischer Bestandteile in die Eisenflocken. Durch den pH-Sprung in den sauren oder schwachsauren Bereich im Ablauf werden Bakterien inaktiviert und zusammen mit den geflockten Stoffen ausgetragen. Nach Trennung des Rohwassers von den geflockten Stoffen wird dieses durch ein Kiesfilter geleitet.

[0015] Trübungsmessungen an verschiedenen Stufen der bisher erläuterten Aufbereitung zeigten, dass bereits die Entkarbonisierung eine Verringerung der Trübstoffe um etwa 90% schaffte. Die nachgeschaltete Fe(III)-Flockung und auch die Kiesfiltration senkten die Trübungswerte auf etwa 1% des Ausgangswerts. Die zweite Flockungsstufe setzte auch den DOC-Gehalt (dissolved organic carbon) weiter herab. Über die beiden Flockungsstufen wurde das DOC-Niveau um etwa 50% vermindert.

[0016] Dem aus dem Kiesfilter abfließenden Rohwasser wird Wasserstoffperoxid zugesetzt. Es erfolgt eine Durchmischung des Rohwassers mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Der Rohwasserstrom weist eine Konzentration von etwa 6mg/l H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> auf.

[0017] Das H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> enthaltende Wasser wird über erfindungsgemäße Kerzenfilter geleitet, bei denen der Katalysator in Form eines Geflechts um den Kerzenfilter herum angeordnet ist.

[0018] Die Entfernung des Katalysators von der Umkehrosmosemembran ist derart eingestellt, daß das zu behandelnde Material eine Zeit von etwa 15 Sekunden benötigt, um vom Katalysator bis zur Membran zu gelangen.

[0019] Der Abstrom aus den Kerzenfiltern wird zur Entsalzung über eine zweistufige Umkehrosmoseanlage und das entsalzte Wasser anschließend einem Permeatbecken zugeführt.

[0020] Die Erfindung wird durch das folgende Beispiel weiter erläutert.

## 30 BEISPIEL

40

45

50

55

5

10

[0021] In diesem Beispiel wird die Behandlung einer Kesselspeisewasseraufbereitung mit Kerzenfilter und zweistufiger Umkehrosmoseanlage wie in der Fig. 1 dargestellt nach dem erfindungsgemäßen Verfahren beschrieben.

[0022] Ein unmittelbar im Zulauf vor der Umkehrosmoseanlage befindlicher Kerzenfilter wurde mit einem erfindungsgemäß geeigneten Katalysator ausgerüstet. Die 105 Filterkerzen des Kerzenfilters waren mit einem Drahtgestrick aus einer Co-W-Cr-Legierung (55% Cobalt, 15% Wolfram, 20% Chrom) mit einer Maschenweite von etwa 5 mm überzogen. [0023] Die Anlage befand sich zu Versuchsbeginn trotz Vorentkeimung mit Natriumhypochlorit und kurzer Reinigungsintervalle mit üblichen Reinigungsmitteln in einem stark verschmutzen Zustand, der in den nachfolgenden Tabellen als Druckdifferenz über dem Kerzenfilter oder der Umkehrosmoseanlage der Aufbereitungsanlage angegeben ist

Zu Beginn des Versuchs		Kerzenfilter	Umkehrosmose
Druckdifferenz vor Reinigung	bar	0,5	2,7
Druckdifferenz nach Reinigung	bar	0,08	2,4
Reinigungsintervall	Wochen	34	34

[0024] Über eine Dosierpumpe wurde dem vorgereinigten Rohwasser Wasserstoffperoxid als 30%ige Lösung in einer Menge zugegeben, dass sich ein Redox-Potential von etwa 300 mV einstellte, dies entsprach einer Konzentration von 3 bis 6 g/m³ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> im Rohwasserstrom. Nach einer Betriebszeit von sechs Wochen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ergab sich folgendes Bild:

Nach sechs Wochen		Kerzenfilter	Umkehrosmose
Druckdifferenz vor Reinigung	bar	0,25	2,5
Druckdifferenz nach Reinigung	bar	keine	2,0

### EP 1 172 335 A1

## (fortgesetzt)

Nach sechs Wochen		Kerzenfilter	Umkehrosmose
Reinigungsintervall	Wochen	Reinigung	6

Nach 20 Wochen		Kerzenfilter	Umkehrosmose
Druckdifferenz vor Reinigung	bar	0,5	2,3
Druckdifferenz nach Reinigung	bar	0,06	1,9
Reinigungsintervall	Wochen	8	16

Nach 30 Wochen		Kerzenfilter	Umkehrosmose
Druckdifferenz vor Reinigung	bar	0,5	2,1
Druckdifferenz nach Reinigung	bar	0,06	keine
Reinigungsintervall	Wochen	8	Reinigung

[0025] Die Salzrückhaltung war im gesamten Versuchszeitraum größer als 98,5%.

[0026] Nach einer Versuchsdauer von 30 Wochen kann festgestellt werden, dass es durch das erfindungsgemäße Verfahren gelingt, auf Polymermembranen festhaftende Beläge zu beseitigen, was sich in der deutlichen Absenkung des Differenzdruckniveaus über der Umkehrosmose zeigt. Es gelingt ferner, die Neuverschmutzung soweit einzuschränken, dass sich die Durchsatzleistung zwischen den Reinigungsvorgängen für die Umkehrosmose mindestens vervierfacht. Es ist keine Beeinträchtigung der Trennleistung der Umkehrosmose zu beobachten, weshalb eine Verringerung der Lebensdauer der Membranen bisher nicht absehbar ist. Schließlich kann auf den Einsatz wassergefährdender Stoffe zur Entkeimung verzichtet werden.

#### Patentansprüche

10

15

20

30

35

40

50

55

- Verfahren zur Reinigung von Kerzenfiltern und Membrananlagen bei der industriellen Wasseraufbereitung unter Verwendung von Wasserstoffperoxid, dadurch gekennzeichnet, dass man einen festen Katalysator unmittelbar vor einem Filter oder einem Membranelement anordnet und Wasserstoffperoxid dem aufzubereitenden Wasserstrom vor dem Katalysator und/oder dem Membranelement zusetzt.
- 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Wasserstoffperoxid kontinuierlich zuführt.
- 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die Konzentration an Wasserstoffperoxid im Rohwasser auf 2 bis 10 g/m³ einstellt.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man hinter der Zuführung von
   Wasserstoffperoxid in das aufzubereitende Rohwasser eine Mischkammer anordnet.



# **EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT**

Nummer der Anmeldung EP 01 11 6516

	EINSCHLÄGIGI	DOKUMENTE		
Categorie	Kennzeichnung des Dokur der maßgeblich	nents mit Angabe, sowelt erforderlich, en Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Ci.7)
x		ZENTIS RES & TECH GMBH & 1999 (1999-09-09)	1,2,4	C02F1/44 C02F1/72 B01D61/00
A	WO 99 15256 A (BESE ;JETTEN JAN MATTHIO (NL);) 1. April 199 * Ansprüche 1,2,5 *	JS (NL); BROENS LUTE D9 (1999-04-01)	1-4	
4	DE 31 34 050 A (KOE 10. März 1983 (1983 * Ansprüche *	HLER CHEMIE DR FRANZ) B-03-10)	1-4	
A	PATENT ABSTRACTS OF vol. 012, no. 312 ( 24. August 1988 (19 & JP 63 080804 A (1 11. April 1988 (198 * Zusammenfassung *	C-523), 988-08-24) FORAY IND INC), 98-04-11)	1-4	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.CI.7)
Α.	US 4 278 548 A (BET 14. Juli 1981 (1981 * Anspruch 1 *	TINGER GEORGE E ET AL)	1-4	B01D C02F
A !	DE 198 12 591 A (DE 30. September 1999 * Seite 2, Zeile 29 * Seite 3, Zeile 49	(1999-09-30) ) - Zeile 68 *	1-4	
Der vo	i orliegende Recherchenbericht w	urde für alle Patentansprüche erstellt		
	Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche		Prùfer
	MÜNCHEN	17. Oktober 2001		bach, V
X : von Y : von and	ATEGORIE DER GENANNTEN DOH besonderer Bedeutung allein betraci besonderer Bedeutung in Verbindun eren Veröffentlichung derseiben Kate inologischer Hintergrund	E : âlteres Patentoo nach dem Anme g mit einer D : in der Anmeldur gorle L : aus anderen Grü	kument, das jedd Idedatum veröffe Ig angeführtes De Inden angeführte	ntlicht worden ist okument

EPO FORM 1503 03.82 (POAC03)

X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet
 Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichtung derseiben Kategorie
 A : technologischer Hintergrund
 O : nichtschriftliche Offenbarung
 P : Zwischenfiteratur

& : Mitglied der gleichen Patentiamilie,übereinstimmendes Dokument

# ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.

EP 01 11 6516

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

17-10-2001

	eführtes Patentdo	Kument	Veröffentlichung		Patentfam		Veröffentlichu
DE	19807155	Α	09-09-1999	DE	19807155		09-09-1999
				AU WO	2621399 9942407		06-09-1999 26-08-1999
				WO EP	1056687		06-12-2000
					1030007		00-12-2000
WO	9915256	Α	01-04-1999	NL	1007086		22-03-1999
				AU	9190198		12-04-1999
					9915256		01-04-1999
DE	3134050	Α	10-03-1983	DE	3134050	A1	10-03-1983
JP	63080804	Α	11-04-1988	KEINE			
US	4278548	Α	14-07-1981	AT	16461		15-11-1985
				AU	534310	B2	19-01-1984
				AU	6152980		05-03-1981
				CA	1141049		08-02-1983
				DE	3071232		19-12-1985
				EΡ	0024875		11-03-1981
				ES	494364		16-04-1981
				ES	8103986		01-07-1981
				GR	69913		21-07-1982
				IL	60870		30-12-1983
				JP PT	56033009 71714		03-04-1981 01-09-1980
				ZA	8005084		31-03-1982
						<u></u>	
DE	19812591	Α	30-09-1999	DE	19812591		30-09-1999
				EP	0945403		29~09~1999
				US	6096226	A	01-08-2000

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82